

тальному напрямленні і сориєнтований в пространстві так, що більша площа його поперечного сечення розположена по напрямленню вращення вала двигателя.

Увеличена чутливість прибо­ра к изменению вязкости, уменьшена погрешность измерения расслаивающихся дисперсных сред.

Список литературы: 1. Пат. на корисну модель 33455 Україна, МПК G01N 11/00, G01N 11/16. Ротаційний віскозиметр / *Журавльова О.С., Дубовець О.М.*; заявник та патентотримач Українська інженерно-педагогічна академія. – № u200801443; заявл. 04.02.2008; опубл. 25.06.2008, Бюл. № 12.

Поступила в редколлегию 05.04.10

УДК 665:664.3

П.О. НЕКРАСОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГЛІЦЕРОЛІЗУ ЖИРІВ

У роботі досліджено один з аспектів кінетики ферментативного гліцеролізу жирів. Визначено константи швидкостей прямих і зворотних реакцій, а також їх константи рівноваги. Розраховано термодинамічні параметри та зроблено висновок про внесок кожної з реакцій у загальний процес.

In presented work one of the aspects of fats enzymatic glycerolysis kinetics was investigated. Rate constants for direct and reverse reactions were estimated. Equilibrium constants of the reactions were determined. Computed thermodynamic characteristics gave an opportunity to establish the dominant reaction.

Однією з інновацій в галузі функціонального харчування є олійно-жирові продукти, збагачені діацилгліцеринами [1 – 6].

В теперішній час у промисловості основною технологією одержання діацилгліцеринів є хімічний гліцероліз [7].

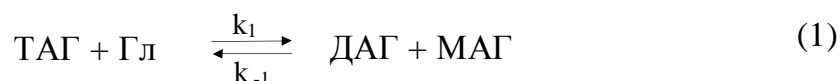
Вказаний процес має ряд вад.

Реакція протікає під дією лужних каталізаторів – гідроксидів кальцію або натрію – при високих температурах (понад 200 °С), що поряд з

підвищенням енергозатрат призводять до руйнування термолабільних жирових компонентів.

Крім того, процесу притаманні низький вихід кінцевого продукту, а також безповоротна втрата частини каталізатору та складність його видалення з реакційної суміші.

Зазначених недоліків дозволяє уникнути ферментативна технологія гліцеролізу жирів, що розроблена та в останні роки удосконалюється в НТУ «ХПІ». Раніше проведені нами дослідження [8] показали, що вказаний процес обумовлен одночасним перебігом трьох реакцій:



де k_1 , k_2 і k_3 є константами швидкостей прямих реакцій, і k_{-1} , k_{-2} , k_{-3} – відповідні величини для зворотних реакцій. У рівняннях прийняті наступні позначення компонентів: ТАГ – триацилгліцерини, Гл – гліцерин, ДАГ – діацилгліцерини, МАГ – моноацилгліцерини.

Однак системне дослідження кінетики зазначеного процесу не завершено, тому що на цей час не було визначено термодинамічні параметри приведених реакцій (1 – 3).

У зв'язку із цим, встановлення вказаних термодинамічних показників і їх температурних залежностей було метою представленої роботи, спрямованої на поглиблення досліджень в області вивчення кінетики ферментативного гліцеролізу жирів.

У якості модельних триацилгліцеринів (ТАГ) було обрано пальмову олію, яка у своєму складі містить найпоширеніші жирні кислоти, причому частки насичених і ненасичених ацилів практично однакові [9].

Це дозволяє переносити загальні закономірності, отримані для даної системи, на переважну більшість видів жирів, які використовуються у вітчизняній харчовій промисловості.

Модельні суміші складались з пальмової олії та гліцерину у мольному співвідношенні 1 : 1, при якому, за попередніми результатами, спостерігався

найбільший вихід цільового продукту – діацилгліцеринів.

Для утворення гомогенної суміші субстратів було використано розчинник – суміш трет-бутанолу та трет-пентанолу в об'ємному співвідношенні 1:1.

Реакцію каталізували за допомогою ферментного препарату Novozym 435 («Novozymes», Данія). Кількість біокаталізатора — 10 мас. % по відношенню до маси реакційної суміші.

Процес проводили в двох паралелях при температурах 50, 60, 70 °C протягом 6 годин при постійному перемішуванні під шаром азоту.

Кожні півгодини відбирались проби, ліпідний склад яких аналізувався методом високотемпературної газорідинної хроматографії у відповідності із AOCS Official Method Cd 11b-91 [10].

Використовувався хроматограф Shimadzu GC-2010 Gas Chromatography (Shimadzu Corporation), оснащений полум'яно-іонізаційним детектором (ПД).

Колонка HP-5, капілярна; її геометричні параметри: довжина 30 м, 0,25 мм внутрішній діаметр, 0,25 мкм товщина нерухомої фази.

Стаціонарна фаза 5 % діфенил – 95 % диметилполісилоксан.

Температурна програма 80 °C (0 хв.), 10 °C/хв. до 350 °C (15 хв.).

Температура інжектора – 320 °C, температура детектора – 350 °C.

Газ-носії – гелій.

Швидкість газу-носія 3 см³/хв.

Витрата повітря для ПД – 300 см³/хв., витрата водню для ПД – 30 см³/хв.

Отримані експериментальні дані застосовувались як вихідні для дослідження кінетики процесу з використанням математичного моделювання. Для цього на основі реакцій (1 – 3) було складено систему нелінійних диференціальних рівнянь, що описували зміну концентрацій вихідних субстратів і продуктів реакцій у часі.

Процес моделювання здійснювався в середовищі Mathcad 14 (Parametric Technology Corporation) і полягав в ідентифікації констант швидкостей прямих та зворотних реакцій, у ході якої проводилася мінімізація помилок між експериментальними та модельними даними методом комплексів [11].

У якості чисельної процедури моделювання диференціальних рівнянь було використано метод Рунге-Кутта зі змінним кроком четвертого порядку точності.

Результати моделювання дозволили визначити чисельні значення констант швидкостей прямих і зворотних реакцій, які протікають у процесі ферментативного гліцеролізу жирів, а також їх констант рівноваги (відповідно табл. 1 та табл. 2).

Таблиця 1

Константи швидкостей (моль·ч⁻¹·год⁻¹)

Реакція	Значення констант швидкостей при різних температурах					
	50 °C		60 °C		70 °C	
	Пряма	Зворотна	Пряма	Зворотна	Пряма	Зворотна
$\text{ТАГ} + \text{Гл} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{ДАГ} + \text{МАГ}$	0,0633	0,0009	0,0961	0,0011	0,1407	0,0012
$\text{ДАГ} + \text{Гл} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2\text{МАГ}$	0,0381	0,0013	0,0543	0,0014	0,0988	0,0016
$\text{ТАГ} + \text{МАГ} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2\text{ДАГ}$	0,0086	0,0005	0,0166	0,0007	0,0267	0,0009

Таблиця 2

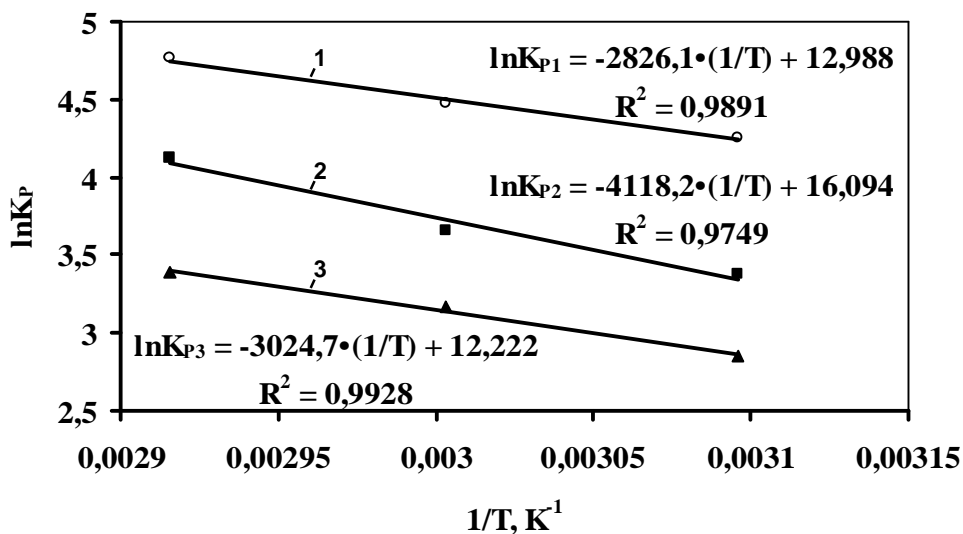
Константи рівноваги (K_p)

Реакція	Значення констант рівноваги при різних температурах		
	50 °C	60 °C	70 °C
$\text{ТАГ} + \text{Гл} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{ДАГ} + \text{МАГ}$	70,33	87,36	117,25
$\text{ДАГ} + \text{Гл} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2\text{МАГ}$	29,30	38,79	61,75
$\text{ТАГ} + \text{МАГ} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2\text{ДАГ}$	17,20	23,71	29,67

Дані, представлені у табл. 1 та табл. 2, дали можливість розрахувати термодинамічні параметри реакцій при вказаних температурах.

Для цього в напівлогарифмічних координатах були побудовані залежності $\ln K_p = f(1/T)$ (рис. 2).

Залежності, що приведені на рисунку, для кожної реакції підпорядковуються рівнянням прямих ліній з відповідними кутовими коефіцієнтами.



- 1 – залежність $\ln K_p = f(1/T)$ для реакції ТАГ + Гл D ДАГ + МАГ;
 2 – залежність $\ln K_p = f(1/T)$ для реакції ДАГ + Гл D 2МАГ;
 3 – залежність $\ln K_p = f(1/T)$ для реакції ТАГ + МАГ D 2ДАГ.

Рис.унок – Залежність логарифмів констант рівноваги від зворотних значень температури

Це дозволило розрахувати чисельні значення теплових ефектів ΔH за формулою:

$$\Delta H = -tg a \cdot R, \quad (4)$$

де $tg a$ – кутовий коефіцієнт, R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К).

Енергію Гіббса ΔG та ентропію ΔS в інтервалі температур 50 – 70 °C (323–343K) визначали за формулами (5) та (6) відповідно:

$$\Delta G = -RT \ln K_p, \quad (5)$$

де K_p – константа рівноваги при відповідній температурі T .

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (6)$$

Величину енергії активації для прямих та зворотних реакцій в області оптимальних значень температурних режимів процесу 60 – 70 °C (333 – 343 K) розраховували за формулою:

$$E_{акт} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (7)$$

де k_{T_1} та k_{T_2} – константи швидкості при температурах T_1 та T_2 .

Чисельні значення термодинамічних характеристик досліджуваних реакцій та їх енергій активації представлено в табл. 3 та табл. 4 відповідно.

Таблиця 3

Термодинамічні характеристики

Реакція	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль			ΔS , кДж/(моль·К)		
		50 °C	60 °C	70 °C	50 °C	60 °C	70 °C
$ТАГ + Гл \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ДАГ + МАГ$	23,50	-11,42	-12,38	-13,59	0,11	0,11	0,11
$ДАГ + Гл \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2МАГ$	34,24	-9,07	-10,13	-11,76	0,13	0,13	0,13
$ТАГ + МАГ \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2ДАГ$	25,15	-7,64	-8,77	-9,67	0,10	0,10	0,10

Таблиця 4

Енергія активації, кДж/моль

Реакція	Пряма	Зворотна
$ТАГ + Гл \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ДАГ + МАГ$	36,21	8,26
$ДАГ + Гл \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2МАГ$	56,84	12,68
$ТАГ + МАГ \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2ДАГ$	45,13	23,87

Аналіз даних, наведених в табл. 3 і 4 дозволяє зробити висновок, що усі реакції є ендотермічними, тобто протікають із поглинанням тепла.

Про це свідчать позитивні значення теплового ефекту ΔH і перевага чисельних значень енергії активації в прямому напрямку над відповідними величинами для зворотних.

Зі зростанням температури для приведених реакцій значення ΔG зменшується, тобто тим переважніше реакції йдуть убік утворення продуктів.

Крім того, друга і третя реакції більш утрудненні у зрівнянні з першою, оскільки при всіх температурах спостерігається наступне співвідношення $\Delta G_1 < \Delta G_2 < \Delta G_3$.

Порівнюючи чисельні значення енергій активації, наведених у табл. 4, можна прогнозувати, що температурна залежність виходу діацилгліцеринів має максимум, після якого буде спостерігатися зниження даного показника за рахунок різкого зростання швидкості другої реакції, що має найбільше значення енергії активації в порівнянні з першою та третьою.

Таким чином, результати здійснених досліджень та математичного моделювання дозволили розрахувати термодинамічні параметри та зробити висновок про внесок кожної з реакцій, що протікають при ферментативному гліцеролізі жирів, в загальний процес у цілому.

Список літератури: 1. *Hidekatsu Y.* Diacylglycerol oil for the metabolic syndrome / [Y. Hidekatsu, Y. Tomono, K. Ito and els.] // Nutrition Journal. – 2007. – Vol. 43, № 2. – P. 382 – 385. 2. *Flickinger B.D.* Nutritional characteristics of DAG oil / B.D. Flickinger, N. Matsuo // Lipids. – 2003. – Vol. 38. – P. 129 – 132. 3. *Matsuo N.* Nutritional characteristics and health benefits of diacylglycerol in foods / N. Matsuo // Food Sci. Technol. Res. – 2004. – Vol. 10, № 2. – P. 103 – 110. 5. 4. *Saito S.* Dietary 1,3-diacylglycerol protects against diet-induced obesity and insulin resistance / S. Saito, A. Hernandez-Ono, H.N. Ginsberg // Metabolism Clinical and Experimental. – 2007. – Vol. 56, № 11. – P. 1566 – 1575. 5. *Murase T.* Dietary diacylglycerol suppresses high fat and high sucrose diet-induced body fat accumulation in C57BL/6J mice / [T. Murase, T. Mizuno, T. Omachi and els.] // Journal of Lipid Research. – 2001. – Vol. 42. – P. 372 – 378. 6. *Taguchi H.* Double-blind controlled study on the effects of dietary diacylglycerol on postprandial serum and chylomicron triacylglycerol responses in healthy humans / [H. Taguchi, H. Watanabe, K. Onizawa and els.] // Journal of the American College of Nutrition – 2000. – Vol. 19. – P. 789 – 796. 7. *Shahidi F.* Bailey's industrial oil and fat products: at 6-th vol. / F. Shahidi. – New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Hoboken. – 2005. – Vol. 3. – 646 p. 8. *Некрасов П.О.* Дослідження механізму ферментативного гліцеролізу жирів / П.О. Некрасов // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – № 4. – С. 50 – 55. 9. *О'Брайен Р.* Жиры и масла. Производство, состава и свойства, применение / Р.О'Брайен; [пер. с англ. 2-го изд. [В.Д. Широкова, Д.А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Магды]]. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с. 10. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society / [in edition D. Firestone]. – [5th ed. Champaign]. – IL: American Oil Chemists' Society (AOCS), 2003. 11. *Растригин Л.А.* Системы экстремального управления / Л.А. Растригин. – М.: Наука, 1974. – 632 с.

Надійшла до редколегії 27.03.10